

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C04B 35/56, 35/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/08915 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. April 1994 (28.04.94)
---	----	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02897

(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Oktober 1993 (20.10.93)

(30) Prioritätsdaten:  
3281/92-4 22. Oktober 1992 (22.10.92) CH(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LONZA-  
WERKE G.M.B.H. [DE/DE]; Konstanzer Strasse 15, D-  
79761 Waldshut-Tiengen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KERBER, Albert [DE/  
DE]; Quellenweg 11a, D-79733 Görwihl (DE). KARA,  
Mehmet [TR/DE]; Berliner Strasse 3, D-79761 Walds-  
hut-Tiengen (DE). KAHL, Udo [DE/DE]; Koblenzer  
Strasse 8, D-56218 Mülheim-Kärlich (DE).(74) Anwälte: VON FÜNER, Alexander usw. ; Mariahilfplatz  
2 & 3, D-81541 München (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH,  
CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK,  
LU, LV, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO,  
RU, SD, SE, SK, UA, US, UZ, europäisches Patent (AT,  
BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING REFRACTORY MOLDED BODIES BASED ON SILICON CARBIDE WITH  
SILICON NITRIDE/OXINITRIDE BONDING, THEIR USE, AND MOLDING COMPOUND AS INTERME-  
DIATE PRODUCT(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG FEUERFESTER FORMKÖRPER AUF SiC-BASIS MIT SILICI-  
UMNITRID/-OXINITRIDBINDUNG, IHRE VERWENDUNG, SOWIE PRESSMASSE ALS ZWI-  
SCHENPRODUKT

(57) Abstract

Refractory silicon carbide molded bodies with silicon nitride and/or silicon oxinitride bonding are produced by adding bentonite to a mixture of silicon carbide and silicon, dry pressing and firing in a nitrogen atmosphere. The molded bodies are highly stable at ambient temperature up to about 1600 °C and, with a sufficient proportion of oxinitride, are very resistant to oxidation. Preferably, a part of the silicon carbide is used in powder form with a particle size of < 5 µ. The corresponding molding compounds are characterized by very good processing qualities. The refractory molded bodies obtained using the process as per the invention are suitable for kiln furniture, furnace linings or, in porous form, hot gas filters.

(57) Zusammenfassung

Feuerfeste Formkörper aus Siliciumcarbid mit Siliciumnitrid und/oder Siliciumoxinitridbindung werden durch Zusatz von Bentonit zu einer Siliciumcarbid-Silicium-Mischung, Trockenpressen und Brand in einer Stickstoffatmosphäre hergestellt. Die Formkörper weisen eine hohe Festigkeit bei Raumtemperatur bis ca. 1600 °C auf und sind bei einem ausreichenden Oxinitridanteil sehr oxidationsbeständig. Vorzugsweise wird ein Teil des Siliciumcarbids in Form eines Pulvers mit Teilchengröße < 5 µ eingesetzt. Die entsprechenden Pressmassen zeichnen sich durch sehr gute Verarbeitungseigenschaften aus. Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen feuerfesten Formkörper eignen sich als Brennhilfsmittel, Ofenauskleidungen oder in poröser Form als Heissgasfilter.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CC	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung feuerfester Formkörper auf SiC-Basis mit Siliciumnitrid/-oxinitridbindung, ihre Verwendung, sowie Pressmasse als Zwischenprodukt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung feuerfester Formkörper auf Siliciumcarbidbasis mit einer Bindephase aus Siliciumnitrid und/oder Siliciumoxinitrid, die nach diesem Verfahren erhältlichen Formkörper, ihre Verwendung, sowie eine Pressmasse als Zwischenprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Nitrid- und oxinitridgebundene SiC-Werkstoffe nehmen in ihren Eigenschaften eine Stellung zwischen silicatgebundenem und selbstgebundenem SiC ein. Typische Anwendungsgebiete sind Brennhilfsmittel wie Platten, Balken, Stützen oder Kapseln, Feuerfeststeine für den Hochofenbau und möglicherweise die Heissgasfiltration. Eigenschaften wie Raumtemperatur- und Heissbiegefestigkeit, Oxidationsbeständigkeit und Benetzungsverhalten gegenüber Metallschmelzen machen diesen Werkstoff zu einem für die Anwender sowohl in technischer als auch in ökonomischer Hinsicht interessanten Material.

Bei einer reinen Nitridbindung ist die Oxidationsbeständigkeit für viele Anwendungen nicht ausreichend, weshalb häufig Oxinitrid-Bindephasen der (idealisierten) Zusammensetzung  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  verwendet werden. Diese sind nicht nur selbst gegenüber weiterer Oxidation sehr beständig, sondern bilden auch im Gegensatz zu reinem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eine Schutzschicht auf dem SiC-Korn und schützen dieses so vor Oxidation.

Formkörper auf Basis von Siliciumcarbid mit einer Bindung aus Siliciumnitrid und/oder Siliciumoxinitrid werden üblicherweise dadurch hergestellt, dass zunächst ein Grünkörper aus Siliciumcarbidkorn, elementarem Silicium und einem temporären Binder

geformt wird. Der Grünkörper wird dann, gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung zur Trocknung und/oder Entfernung des temporären Binders, bei einer Temperatur von ca. 1400°C in einer nichtoxidierenden, stickstoffhaltigen Atmosphäre gebrannt. "Nichtoxidierend" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Atmosphäre keinen Sauerstoff enthält oder nur so wenig, dass die Menge nicht zur Bildung von  $\text{SiO}_2$  ausreicht. Je nach dem Sauerstoffgehalt der Ausgangsmaterialien und der Atmosphäre bildet sich aus dem Silicium und dem Stickstoff reines Siliciumnitrid, Siliciumoxinitrid oder ein Gemisch dieser Verbindungen. Obwohl für die Formgebung des Grünkörpers grundsätzlich alle in der Keramik üblichen Methoden benutzt werden können, ist es aus verschiedenen Gründen vorteilhaft, diese durch Trockenpressen zu erzielen.

Das Grundmaterial, also das Siliciumcarbid, ist allerdings nur bedingt für die Verarbeitung durch Pressen geeignet, weil es keinerlei Plastizität aufweist. Zur Erzielung einer ausreichenden Gründichte sind hohe Drücke erforderlich und hierbei kommt es zu zahlreichen Kornbrüchen, die nur zu einem geringen Teil durch die Bindung verkittet werden und deshalb zu einer Festigkeitsminderung im fertigen Körpern führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung von Grünkörpern hoher Dichte durch Trockenpressen erlaubt und aus diesen feuerfeste Formkörper hoher Festigkeit und guter Oxidationsbeständigkeit liefert.

Aufgabe der Erfindung war weiterhin, eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Pressmasse mit guten Verarbeitungseigenschaften bereitzustellen.

Erfindungsgemäss wird die Aufgabe durch das Verfahren nach Pa-

tentanspruch 1 und die Pressmasse nach Patentanspruch 10 gelöst.

Es wurde gefunden, dass sich sowohl das Pressverhalten der Massenversätze als auch die Eigenschaften der Grünkörper und der fertig gebrannten Formkörper durch einen Zusatz von 2 bis 15 Gew.% Bentonit (bezogen auf die Trockenmasse ohne temporären Binder) erheblich verbessern lassen. Vorzugsweise beträgt die Bentonitzugabe wenigstens 5 Gew.%.

Anscheinend wirkt sich der Zusatz von Bentonit in mehrfacher Weise vorteilhaft aus. Zunächst wirkt Bentonit als Plastifizierungsmittel. Dies führt zu einer besseren Verdichtung beim Pressvorgang, so dass bei relativ geringen Pressdrücken bereits hohe Gründichten erreicht werden, ohne dass ein nennenswerter Teil der SiC-Körper bricht. Eine wesentliche Rolle kommt dem Bentonit jedoch auch bei der Nitridierung zu. Es wurde gefunden, dass unter gleichen Bindungen je nach Bentonitmenge unterschiedliche Bindungszusammensetzungen erreicht werden. Bei Mengen bis ca. 10 Gew.% wird eine  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bindung mit relativ geringem Anteil an Oxinitrid erhalten, während bei Mengen über 10 Gew.% der Oxinitridanteil überwiegt. Auch die Phasenzusammensetzung des Siliciumnitrid ändert sich mit der Bentonitmenge. Bei geringen Zusätzen (z.B. 5 Gew.%) werden ca. 2/3  $\alpha$ - und 1/3  $\beta$ -Modifikation gefunden, bei Mengen über 10 Gew.% dagegen überwiegt die  $\beta$ -Modifikation. Auf diese Weise kann die Zusammensetzung der Bindephase gezielt eingestellt werden, um bestimmte Eigenschaften des fertigen Formkörpers zu erzielen. Ausserdem wurde gefunden, dass Bentonit bereits in geringer Menge die Nitridbildung begünstigt. Dies scheint auf eine katalytische Wirkung des im Bentonit als Beimengung enthaltenen Eisenoxids zurückzuführen zu sein.

Bentonitmengen von mehr als 15 Gew.% führen dagegen zu stei-

genden Gehalten an freiem Silicium im fertigen Formkörper. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich in diesem Fall eine zusammenhängende Schmelzphase bildet, die den Stickstoffzutritt und damit die Nitridbildung erschwert.

Schliesslich erhöht Bentonit auch die Festigkeit der Formkörper. Bei der Biegefestigkeit bei Raumtemperatur ist bis ca. 10 Gew.% Bentonitzusatz ein Anstieg auf ca. 50 MPa festzustellen, während bei höheren Zusätzen die Festigkeit zunächst etwa konstant bleibt und über 15 Gew.% allmählich wieder abnimmt.

Für die Biegefestigkeit bei hohen Temperaturen, die etwa zwischen 1200 und 1400°C ein Maximum durchläuft, sind dagegen niedrigere Bentonitzugaben von ca. 5% optimal. Damit wurden bei 1400°C Biegefestigkeiten von über 60 MPa erreicht.

Weiterhin wurde gefunden, dass ein Teil des Siliciumcarbids vorteilhaft in Form von ultrafeinem Siliciumcarbid mit einer mittleren Teilchengrösse von weniger als 5 µm eingesetzt wird. Der Mengenanteil dieses ultrafeinen SiC beträgt vorzugsweise 5 bis 20 Gew.%, bezogen auf die trockene Gesamtmischung (ohne temporären Binder). Mengen von wesentlich über 20 Gew.% führen dagegen zu einem deutlichen Absinken der Gründichte.

Es war bekannt, dass als Siliciumcarbidkorn vorteilhaft ein Gemisch mehrerer Kornfraktionen unterschiedlicher Partikelgrösse eingesetzt wird. Die bisher verwendeten Korngemische enthielten jedoch als feinste Fraktion in der Regel durch Absieben gewonnene Fraktionen mit einer Obergrenze der Teilchengrösse von z. B. 60 µm und einer mittleren Teilchengrösse von weit über 10 µm.

Dass nun durch Verwendung von ultrafeinem SiC noch eine wesentliche Verbesserung erzielt werden konnte ist überraschend, da

man bisher die Rolle des Feinkornanteils darin sah, die Lücken zwischen den grossen Körnern von beispielsweise 0,5 - 3 mm auszufüllen und die bisher verwendeten "Mikrokörnungen" diesen Zweck an sich erfüllen.

Je nach Menge und Qualität des eingesetzten Bentonits kann es vorteilhaft sein, der Siliciumcarbid-Silicium-Mischung zur Grünkörperherstellung noch Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) zur Beschleunigung der Nitridbildung zuzusetzen. Die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Menge beträgt höchstens 2 Gew.%, vorzugsweise höchstens 0,5 Gew.%. Das Eisenoxid wird vorteilhaft in feinstteiliger Form eingesetzt, beispielsweise in Form der für die Verwendung als Farbkörper oder Pigmente im Handel erhältlichen Produkte.

Als temporäre Binder für die Grünkörperherstellung werden vorteilhaft wasserlösliche oder in Wasser emulgierte, polymere, organische Stoffe eingesetzt, die sich vor oder bei den Brennern verflüchtigen und/oder zersetzen. Gute Resultate werden vor allem mit Polyvinylalkohol oder wässrigen Wachsemlulsionen erzielt.

Zur Einstellung eines höheren Anteils Oxinitrid in der Bindephase kann es vorteilhaft sein, zunächst einen Brand in einer ganz oder weitgehend sauerstofffreien, stickstoffhaltigen Atmosphäre und anschliessend einen weiteren Brand in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, beispielsweise bei 1500 °C, durchzuführen. Hierbei wird das zunächst gebildete Siliciumnitrid ganz oder teilweise in Siliciumoxinitrid übergeführt, so dass sich das Material bei späterem Einsatz in oxidierender Atmosphäre nicht mehr wesentlich verändert und insbesondere das Siliciumcarbid vor Oxidation geschützt wird.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen Formkörper eignen sich insbesondere als Brennhilfsmittel bei der



Produktion keramischer Erzeugnisse oder als Auskleidung von Öfen. Eine weitere bevorzugte Verwendung ist der Einsatz als Heissgasfilter. Hierzu werden die Formkörper zweckmässig durch Auswahl entsprechender SiC-Körnungen und/oder Zusatz porenbildender Stoffe in offenporiger Form hergestellt.

Für die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird vorteilhaft eine Pressmasse hergestellt, die alle zur Bildung des Grünkörpers erforderlichen Bestandteile enthält. Die Pressmasse besteht zweckmässig aus 2 bis 15 Gew.-% Bentonit, 0 bis 2 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5 bis 25 Gew.-% elementarem Silicium und 58 bis 93 Gew.-% Siliciumcarbid (Prozentangaben jeweils bezogen auf die trockene Masse ohne temporären Binder), sowie zusätzlich einem temporären Binder und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen wie z.B. Feuchthaltern.

Vorzugsweise enthält die Pressmasse 5 bis 20 Gew.-% des SiC-Anteils in Form von ultrafeinem Siliciumcarbid mit einer mittleren Korngrösse von weniger als 5  $\mu\text{m}$ .

Die erfindungsgemässe Pressmasse lässt sich gut lagern und transportieren und kann ohne weitere Vorbehandlung durch Trockenpressen zu Grünkörpern verarbeitet werden.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens.

Beispiel 1Herstellung einer granulierten Pressmasse

Die hier beschriebene Arbeitsweise wurde bei allen folgenden Beispielen eingehalten.

Materialien

Als SiC-Korngemisch wurde jeweils eine Mischung folgender Kornfraktionen eingesetzt:

1,0 - 3,0 mm  
0,5 - 1,0 mm  
0,2 - 0,5 mm  
0 - 0,2 mm

Die Mengenverhältnisse sind bei den einzelnen Beispielen angegeben.

Als ultrafeines Siliciumcarbid wurde Carbogran<sup>R</sup> UFB-05 (Lonza-Werke, spez. Oberfläche nach BET:  $5 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) verwendet. Das verwendete Siliciumpulver hatte eine spezifische Oberfläche von  $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Als Binderlösung wurde eine 10%ige wässrige Polyvinylalkohl-Lösung (Fluka PVA 22000) eingesetzt. Die verwendete Menge wurde so bemessen, dass sich in der fertigen Pressmasse eine Feuchte von 5% ergab.

Das verwendete  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  war ein Pigment der Firma Bayer (Bayferrox<sup>R</sup>).

Als Bentonit wurde ein handelsüblicher Bentonit mit einem Eisengehalt (gerechnet als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) von 4,8% eingesetzt. Das Si-

liciumpulver wurde mit dem Bentonit und dem ultrafeinen SiC im Gegenstromschnellmischer trocken vorgemischt. Separat wurden die beiden grössten SiC-Kornfraktionen ebenfalls trocken vorgemischt und mit der Hälfte der Binderlösungsmenge benetzt. Die feinen SiC-Kornfraktionen wurden zugegeben und untergemischt, sodann wurde die Mischung mit der restlichen Binderlösung benetzt und nochmals durchgemischt. Bei laufendem Mischer wurde dann die Mischung aus Siliciumpulver, Bentonit und ultrafeinem SiC zugegeben und das Ganze gründlich homogenisiert.

### Beispiel 2

Nachdem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurde eine Pressmasse gemäss folgender Rezeptur hergestellt (Angaben in Gew.%, bezogen auf die trockene Mischung ohne Binder):

SiC 1,0 - 3,0 mm	24,99%
SiC 0,5 - 1,0 mm	10,76%
SiC 0,2 - 0,5 mm	10,06%
SiC 0 - 0,2 mm	13,19%
SiC ultrafein	15,00%
Si	15,00%
Bentonit	11,00%

Die Masse wurde bei 200 MPa zu quadratischen Platten von 90 mm Kantenlänge und einer Masse (bei 5% Feuchte) von 340 g verpresst und bei 80°C getrocknet. Die Gründichte betrug 2,58 g/cm<sup>3</sup>.

Die Platten wurden anschliessend gebrannt. Hierzu wurden sie im Vakuum mit 4 K/min bis auf 900°C und unmittelbar anschliessend in Stickstoff weiter auf 1400°C erhitzt und acht Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschliessend wurde mit 1 K/min weiter auf 1450°C erhitzt, eine Stunde bei dieser Temperatur

- 9 -

gehalten und schliesslich mit ca. 5 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Eine Analyse ergab einen Gehalt von 12,6%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , davon 2,9%  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  und 9,7%  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , 16,0%  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  und 0,8% unumgesetztes Silicium.

Aus den Platten wurden Probekörper von 90 mm Länge, 5-9 mm Breite und 15-18 mm Höhe geschnitten und bei Raumtemperatur nach der 4-Punkt-Methode einer Biegebruchfestigkeitsprüfung unterzogen.

Die gemessene Biegebruchfestigkeit betrug im Mittel 50,6 MPa.

### Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch ohne Bentonitzusatz.

Die Rezeptur war dementsprechend:

SiC	1,0 - 3,0 mm	29,65%
SiC	0,5 - 1,0 mm	12,76%
SiC	0,2 - 0,5 mm	11,94%
SiC	0 - 0,2 mm	15,65%
SiC	ultrafein	15,00%
Si		15,00%

Der so erhaltene Grünkörper besass eine Dichte von nur 2,22 g/cm<sup>3</sup>.

Beispiel 4

Wie in Beispiel 2 beschrieben, wurden ausgehend von folgender Rezeptur Platten hergestellt und untersucht:

SiC 1,0 - 3,0 mm	29,25%
SiC 0,5 - 1,0 mm	12,59%
SiC 0,2 - 0,5 mm	11,78%
SiC 0 - 0,2 mm	11,38%
SiC ultrafein	15,00%
Si	15,00%
Bentonit	5,00%

Die Gründichte betrug  $2,35 \text{ g/cm}^3$ , die Enddichte  $2,53 \text{ g/cm}^3$ .

Die Biegebruchfestigkeit erreichte einen Wert von  $32,2 \text{ MPa}$ . Bei Herabsetzung des Pressdruckes auf  $50 \text{ MPa}$  wurde noch eine Biegebruchfestigkeit von  $26,5 \text{ MPa}$  erreicht.

Beispiel 5

Es wurde verfahren wie in Beispiel 4, jedoch ohne Zusatz von SiC ultrafein. Die Rezeptur war dementsprechend:

SiC 1,0 - 3,0 mm	36,00%
SiC 0,5 - 1,0 mm	15,50%
SiC 0,2 - 0,5 mm	14,50%
SiC 0 - 0,2 mm	14,00%
Si	15,00%
Bentonit	5,00%

Die Gründichte betrug  $2,41 \text{ g/cm}^3$ , die Enddichte  $2,54 \text{ g/cm}^3$ . Die Biegebruchfestigkeit war trotz geringfügig höherer Dichte deutlich kleiner als mit Zusatz von SiC ultrafein, sie betrug nur

- 11 -

23,8 MPa, bei 50 MPa Pressdruck nur 22,4 MPa.

#### Beispiel 6

Wie in Beispiel 2 beschrieben, wurden ausgehend von folgender Rezeptur Platten hergestellt und untersucht:

SiC	1,0 - 3,0 mm	27,53%
SiC	0,5 - 1,0 mm	11,85%
SiC	0,2 - 0,5 mm	11,09%
SiC	0 - 0,2 mm	14,53%
Si		15,00%
Bentonit		5,00%

Die Gründichte der Platten betrug  $2,39 \text{ g/cm}^3$ . Nach dem Brand wurde folgende Zusammensetzung ermittelt:  $\text{Si}_3\text{N}_4$  15,3%, davon 9,8%  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  und 5,5%  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  9,2%, freies Si 0,2%. Die Biegebruchfestigkeit bei Raumtemperatur war 37,4 MPa (4-Punkt-Methode) bzw. 39,2 MPa (3-Punkt-Methode). Ebenfalls bestimmt wurde die Biegebruchfestigkeit bei höheren Temperaturen (3-Punkt-Methode).

Es wurden folgende Werte erhalten:

Temperatur	Biegebruchfestigkeit
800°C	45,7 MPa
1200°C	62,4 MPa
1300°C	63,9 MPa
1400°C	63,2 MPa
1500°C	54,9 MPa
1600°C	33,1 MPa

Weiterhin wurde die Oxidationsbeständigkeit durch Messung der Gewichtszunahme nach Erhitzen auf 1500°C in Luft bestimmt.

Es wurden folgende Werte erhalten:

<u>Erhitzungsdauer</u>	<u>Gewichtszunahme</u>
10 h	2,8%
100 h	2,8%
250 h	2,9%

Die Ergebnisse zeigen, dass nach einer leichten Oxidation während der ersten zehn Stunden praktisch keine weitere Oxidation mehr stattfindet, das Produkt also eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit aufweist.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Formkörpern auf Siliciumcarbidbasis mit einer Bindephase aus Siliciumnitrid und/oder Siliciumoxinitrid durch Formen eines Grünkörpers, bestehend aus einem Gemisch von Siliciumcarbidkorn, elementarem Silicium und einem temporären Binder, und Brennen des Grünkörpers in nichtoxidierender stickstoffhaltiger Atmosphäre, dadurch gekennzeichnet, dass dem Siliciumcarbid-Silicium-Gemisch 2 bis 15 Gew.% Bentonit zugesetzt werden und die Formgebung des Grünkörpers durch Trockenpressen erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 5 bis 20% Gew.% des Siliciumcarbids in Form von ultrafeinem Siliciumcarbid mit einer mittleren Teilchengrösse von weniger als 5µm eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass dem Siliciumcarbid-Silicium-Gemisch bis zu 2 Gew.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugesetzt werden.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als temporärer Binder Polyvinylalkohol und/oder eine Wachsemlusion eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Brennen in der stickstoffhaltigen Atmosphäre ein Brand in einer oxidierenden Atmosphäre durchgeführt wird.
6. Feuerfeste Formkörper auf Siliciumcarbidbasis mit einer Bindephase aus Siliciumnitrid und/oder Oxinitrid, erhältlich nach dem Verfahren gemäss Ansprüchen 1 bis 5.



7. Verwendung der Formkörper gemäss Anspruch 6 als Brennhilfsmittel.
8. Verwendung der Formkörper gemäss Anspruch 6 als Formsteine für Ofenauskleidungen.
9. Verwendung der Formkörper gemäss Anspruch 6 in poröser Form als Heissgasfilter.
10. Pressmasse, bestehend aus 2 bis 15 Gew.% Bentonit, 0 bis 2 Gew.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5 bis 25 Gew.% Silicium und 58 bis 93 Gew.% Siliciumcarbid sowie einem temporären Binder und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen als Zwischenprodukt im Verfahren gemäss Ansprüchen 1 bis 5.
11. Pressmasse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass 5 bis 20 Gew.% des Siliciumcarbidanteils in Form von ultrafeinem Siliciumcarbid mit einer mittleren Korngrösse von weniger als 5  $\mu\text{m}$  vorliegen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/02897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 5 C04B35/56 C04B35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 5 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US,A,2 752 258 (J.P. SWENTZEL) 26 June 1956 see column 5, line 59 - line 64; claim 1; example I see column 11, line 38 - column 12, line 6	6-9 1,3,10
X A	EP,A,0 153 000 (KENNECOTT CORPORATION) 28 August 1985 see claims 1,13,19,21,22; examples 1,3	6,8 1,10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 December 1993

Date of mailing of the international search report

28. 01. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hauck, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02897

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2752258		NONE	
EP-A-0153000	28-08-85	US-A- 4578363	25-03-86
		AU-B- 561524	07-05-87
		AU-A- 3541984	01-08-85
		CA-A- 1226303	01-09-87
		DE-A- 3564936	20-10-88
		JP-A- 60166265	29-08-85

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 5 C04B35/56 C04B35/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,2 752 258 (J.P. SWENTZEL) 26. Juni 1956	6-9
A	siehe Spalte 5, Zeile 59 - Zeile 64; Anspruch 1; Beispiel I siehe Spalte 11, Zeile 38 - Spalte 12, Zeile 6	1,3,10
	---	
X	EP,A,0 153 000 (KENNECOTT CORPORATION) 28. August 1985	6,8
A	siehe Ansprüche 1,13,19,21,22; Beispiele 1,3	1,10
	-----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Dezember 1993

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28. 01. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hauck, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02897

Im Recherchenbericht  
angeführtes Patentedokument

Datum der  
Veröffentlichung

Mitglied(er) der  
Patentfamilie

Datum der  
Veröffentlichung

US-A-2752258

KEINE

EP-A-0153000

28-08-85

US-A-

4578363

25-03-86

AU-B-

561524

07-05-87

AU-A-

3541984

01-08-85

CA-A-

1226303

01-09-87

DE-A-

3564936

20-10-88

JP-A-

60166265

29-08-85